

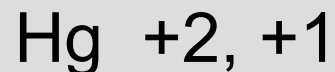
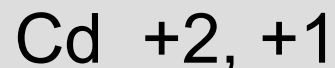
Металлы II побочной подгруппы ПСХЭ

Общая характеристика II побочной подгруппы

* Электронное строение



* Степень окисления



Сверху вниз уменьшаются металлические свойства, основные свойства их гидроксидов

Нахождение в природе

30	Zn
	ЦИНК
2 18 8 2	65,38
	$3d^{10} 4s^2$

В земной коре цинк находится в виде смеси шести стабильных изотопов.

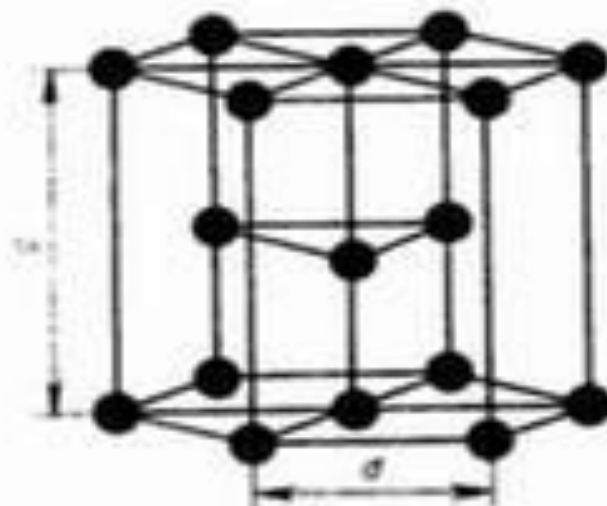
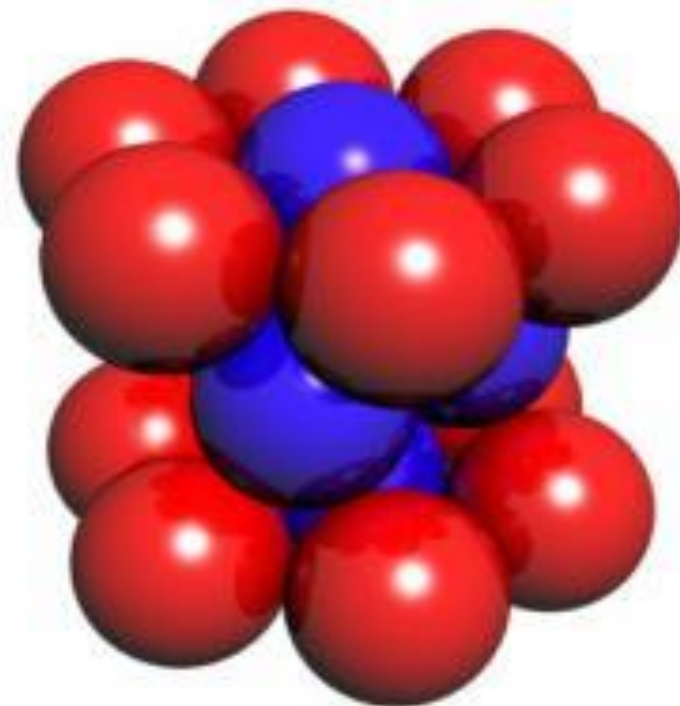
Первое место в мире по добыче (16,5% мировой добычи, 1113 тыс. т) и запасам цинка занимает Канада. Кроме того, богатые месторождения цинка сосредоточены в Китае (13,5%), Австралии (13%), Перу (10%), США (10%), Ирландии (около 3%).

Добыча цинка ведется в 50 странах. В России цинк извлекается из медноколчеданных месторождений Урала, а также из полиметаллических месторождений в горах Южной Сибири и Приморья. Крупные запасы цинка сосредоточены в Рудном Алтае (Восточный Казахстан), на долю которого приходится более 50% добычи цинка в странах СНГ. Цинк добывают также в Азербайджане, Узбекистане (месторождение Алмалык) и Таджикистане.

Физические свойства Zn

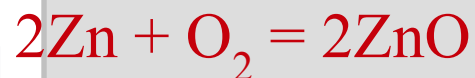
Цинк — голубовато-белый металл, имеет гексагональную решетку с параметрами $a = 0,266\text{нм}$, $c = 0,494\text{нм}$.
 $t_{\text{пл}} = 419,58^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 906,2^{\circ}\text{C}$;
плотность $7,133\text{ кг/дм}^3$.

При комнатной температуре- хрупок. При $100\text{—}150^{\circ}\text{C}$ пластичен. Стандартный электродный потенциал $-0,76\text{ В}$, в ряду стандартных потенциалов расположен до железа, Fe. Степень окисления $+2$; энергия ионизации переходе $17,96\text{ эВ}$; сродство к электрону $0,09\text{ эВ}$; электроотрицательность $1,66$; атомный радиус $0,139\text{ нм}$.

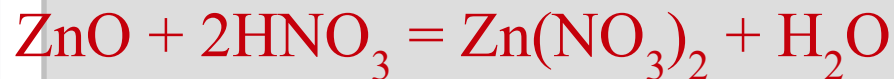


Химические свойства Zn

На воздухе цинк покрывается тонкой пленкой оксида ZnO. При сильном нагревании сгорает с образованием амфотерного белого оксида ZnO:



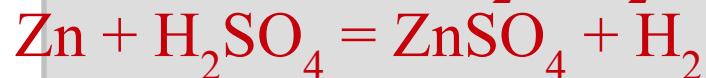
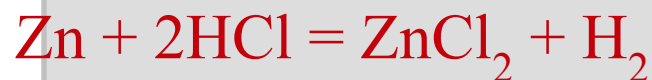
Оксид цинка реагирует как с растворами кислот:



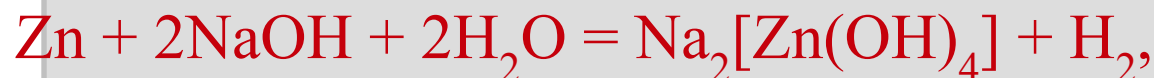
так и щелочами:



Цинк обычной чистоты активно реагирует с растворами кислот:



и растворами щелочей:

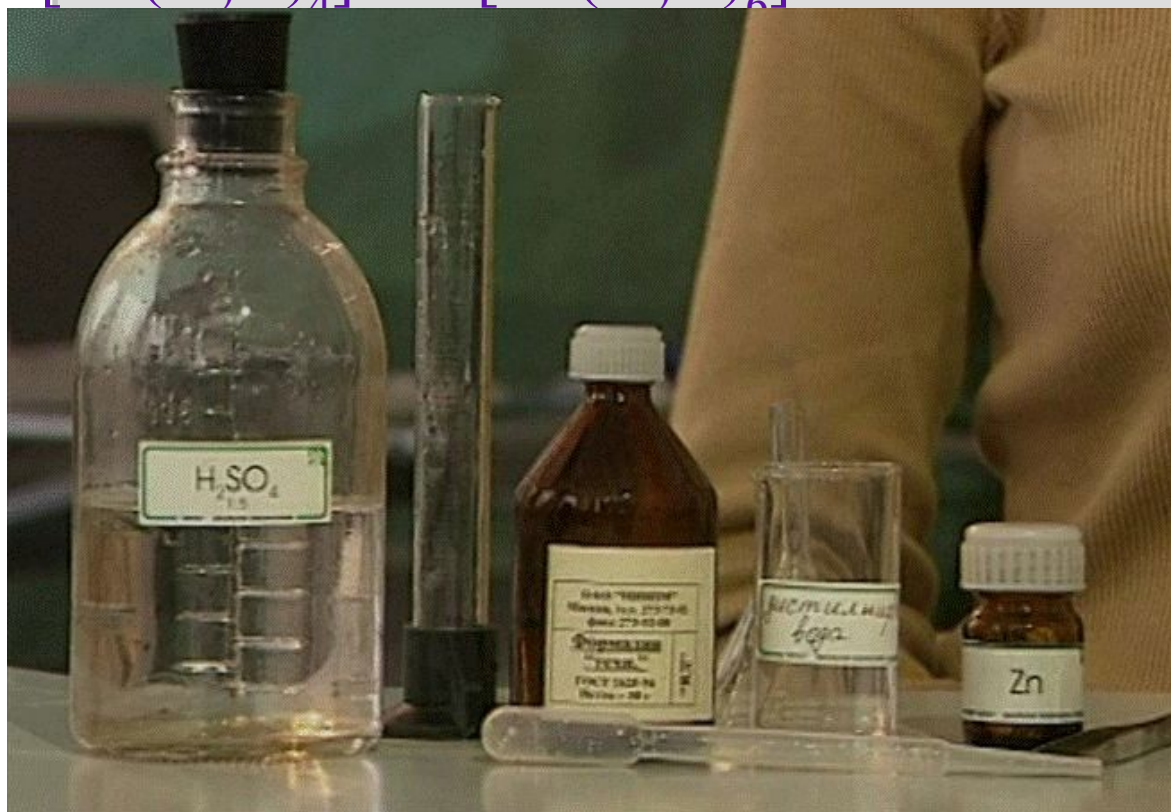


образуя гидроксоцинкаты. С растворами кислот и щелочей очень чистый цинк не реагирует. Взаимодействие начинается при добавлении нескольких капель раствора сульфата меди CuSO_4 .

При нагревании цинк реагирует с галогенами с образованием галогенидов. С фосфором цинк образует фосфиды Zn_3P_2 и ZnP_2 . Нитрид Zn_3N_2 получают реакцией цинка с аммиаком NH_3 при $550—600^\circ C$. С серой и ее аналогами — селеном и теллуром — различные халькогениды, ZnS , $ZnSe$, $ZnSe_2$ и $ZnTe$.

С водородом, азотом, углеродом, кремнием и бором цинк непосредственно не реагирует.

В водных растворах ионы цинка Zn^{2+} образуют аквакомплексы $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ и $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$.



Важнейшие соединения

Наиболее распространенный минерал цинка — сфалерит, или цинковая обманка. Основной компонент минерала — сульфид цинка, ZnS , а разнообразные примеси придают этому веществу всевозможные цвета, за это минерал называют обманкой.

Цинковую обманку считают первичным минералом, из которого образовались другие минералы элемента № 30.

Свойства сфалерита- жёлтый, красновато-оранжевый, зеленовато-жёлтый, серый, тёмно-серый, почти бесцветный; блеск алмазный; неровный, хрупкий; плотность - $4,08 - 4,10 \text{ г/см}^3$.



Кристалл сфалерита



Огранённый сфалерит
из Испании

СМИТСОНИТ ИЛИ ЦИНКОВЫЙ ШПАТ

Формула - $ZnCO_3$

Цвет - светло-зелёный, голубой, розовый; перламутровый блеск, неровный, хрупкий, плотность - 3 - 4,5 г/см³



АУРИХАЛЬЦИТ

Формула — $(ZnCu)_5(CO_3)_2(OH)_6$

Цвет - бледнозелёный до зеленовато-синего и небесно-голубого;

блеск - шелковистый до

перламутрового;

плотность - 3,64 г/см³





Гемиморфит или каламин

Формула - $Zn_4[Si_2O_7](OH)_2 \cdot xH_2O$

Цвет - голубой, розовый, зеленый, бесцветный; стеклянный блеск; хрупок; плотность - 3,4 - 3,5 г/см³



Цинкит

Формула — ZnO , имеет примеси MgO , PbO , FeO .

Цвет - красный, оранжевый, буровато-красный; блеск алмазный, хрупок; плотность - 5,4 - 5,7 г/см³

Виллемит

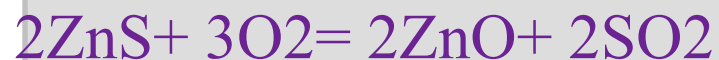
Формула — $Zn_2[SiO_4]$, имеет примеси Ca , Fe , Mg , Mn .

Цвет - жёлтый, зеленоватый, красно-коричневый; блеск смолоподобный, хрупок, неровный, плотность 3,89 — 4,18 г/см³.



Получение

Цинк добывают из полиметаллических руд, в виде сульфида, который обжигают:



а) Пирометаллургический метод



б) Гидрометаллургический метод.

$\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ Из полученного сульфатного раствора удаляют примеси, осаждавая их цинковой пылью. Очищенный раствор подвергают электролизу. Цинк осаждается на алюминиевых катодах. Чистота электролитного цинка 99,95%.

Для получения цинка высокой чистоты применяют зонную плавку.



Применение

- * Цинковые покрытия используются для защиты стали от коррозии;
- * Сплавы меди с цинком применяются в технике;
- * Многие соединения цинка являются люминофорами, например, три основных цвета на экране кинескопа зависят от $ZnS \cdot Ag$ (синий цвет), $ZnSe \cdot Ag$ (зеленый цвет) и $Zn_3(PO_4)_2 \cdot Mn$ (красный цвет);
- * Цинк используется в качестве материала для отрицательного электрода в химических источниках тока, т. е. в батарейках и аккумуляторах, в аккумуляторах для компьютеров (ноутбуки), в цинк-воздушных аккумуляторах;
- * интенсивно разрабатываются аккумуляторы на основе системы цинк-воздух — для пуска двигателей (220—300 Вт/час/кг) и для электромобилей (пробег до 900 км).



Нахождение в природе

48

Cd

КАДМИЙ

112,41

$4d^{10} 5s^2$

2
18
18
8
2

Кадмий относится к редким, рассеянным элементам: он содержится в виде изоморфной примеси во многих минералах и всегда в минералах цинка. Известно всего лишь 6 редких кадмиевых минералов, например, хоулит, ксантохроит $CdS(H_2O)_x$ (77,2 % Cd) кадмоселит $CdSe$ (47 % Cd), гринокит GdS , отавит $CdCO_3$, монтепонит CdO . Кадмий накапливается в полиметаллических рудах: сфалерите (0,01-5%), галените (0,02%), халькопирите (0,12%), пирите (0,02%), блеклых рудах и станнине (до 0,2%). Кадмий способен накапливаться в растениях (больше всего в грибах) и живых организмах (особенно в водных), по этой причине кадмий можно обнаружить в морских осадочных породах — сланцах (Мансфельд, Германия). Общие мировые ресурсы кадмия оцениваются в 20 млн тонн, промышленные — в 600 тыс. тонн.

Физические свойства

Кадмий — серебристо-белый мягкий металл с гексагональной решеткой ($a = 0,2979$, $c = 0,5618$ нм). $t_{пл} = 321,1$ °С, $t_{кип} = 766,5$ °С, плотность $8,65$ кг/дм³.

Ковкий и тягучий — он отлично прокатывается в листы и протягивается в проволоку, без особых проблем поддается полировке.

При нагреве выше 80 °С кадмий теряет свою упругость, причем настолько, что его легко можно истолочь в порошок. Если кадмиевую палочку изгибать, то можно услышать слабый треск — это трутся друг о друга микрочастицы металла, однако любые примеси в металле уничтожают этот эффект. Стандартный электродный потенциал кадмия — $-0,403$ В, в ряду стандартных потенциалов он расположен до водорода. В сухой атмосфере кадмий устойчив, во влажной постепенно покрывается пленкой оксида CdO .



Химические свойства

Выше температуры плавления кадмий горит на воздухе с образованием оксида CdO бурого цвета:



Пары кадмия реагируют с парами воды с образованием водорода:



По сравнению со своим соседом по группе ПВ — Zn кадмий медленнее реагирует с кислотами:

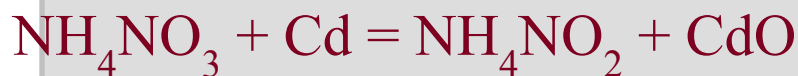


Легче всего реакция протекает с азотной кислотой:



С щелочами кадмий не реагирует.

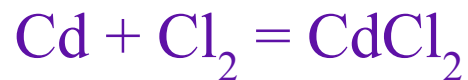
В реакциях может выступать в качестве мягкого восстановителя, например в концентрированных растворах он способен восстанавливать нитрат аммония до нитрита NH_4NO_2 :



Кадмий окисляется растворами солей Cu (II) или Fe (III):



Выше температуры плавления кадмий реагирует с галогенами с образованием галогенидов:

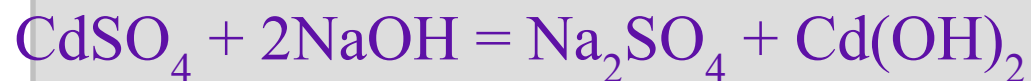


С серой и другими халькогенами образует халькогениды:



С водородом, азотом, углеродом, кремнием и бором кадмий не реагирует. Нитрид Cd_3N_2 и гидрид CdH_2 получают косвенными путями. В водных растворах ионы кадмия Cd^{2+} образуют аквакомплексы $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Гидроксид кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$ получают добавлением к раствору соли кадмия щелочи:



Гидроксид кадмия в щелочах практически не растворяется, хотя при длительном кипячении в очень концентрированных растворах щелочей зафиксировано образование гидроксидных комплексов $[\text{Cd}(\text{OH})_6]^{2-}$.

Таким образом, амфотерные свойства оксида CdO и гидроксида $\text{Cd}(\text{OH})_2$ кадмия выражены гораздо слабее, чем у соответствующих соединений цинка.

Гидроксид кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$ за счет комплексообразования легко растворяется в водных растворах аммиака NH_3 :



Важнейшие соединения



Цвет- канареечно-жёлтый, оранжево-жёлтый, тёмно-оранжевый переходящий в красный; полупрозрачный; блеск алмазный, иногда смоляной; хрупкий; плотность - 4.8 - 4.9 г/см³.



Гринокит GdS



Цвет- от бесцветного, белого до желто-коричневого и красноватого; блеск-стеклянный до алмазного; плотность- 4,96 г/см³.





**Пирит или
железный
колчедан**

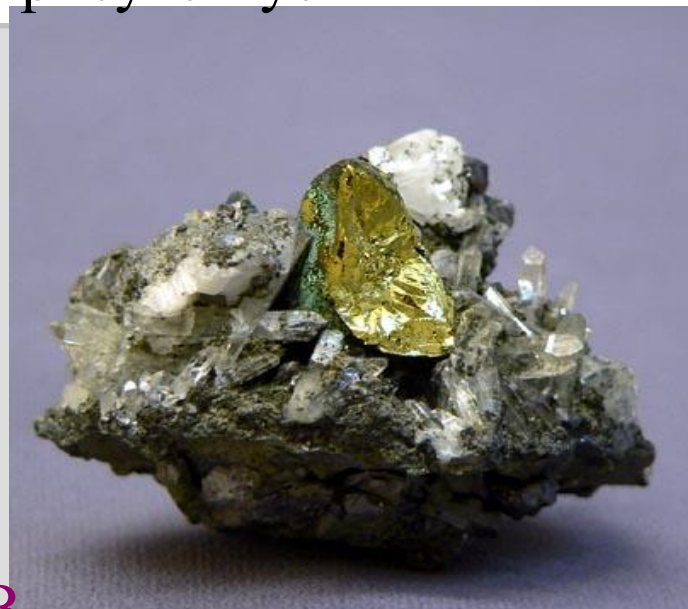


Галенит

Цвет- светлый латунно- и золотисто-желтый; плотность- 4900-5200 кг/м³. На поверхности Земли пирит неустойчив, легко окисляется кислородом воздуха и грунтовыми водам; блеск сильный, металлический; присутствует в изверженных породах.

Цвет халькопирита зеленовато- или латунно-желтый; мягкий, легко царапается ножом; плотность 4,3 г/см³; блеск металлический. В качестве примесей в минерале присутствуют медный колчедан благородные металлы.

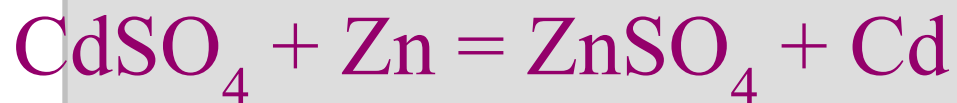
Цвет свинцово-серый; блеск металлический, минерал сравнительно мягкий; плотность — 7,5 г/см³



**Халькопирит или
медный колчедан**

Получение

Основные источники кадмия — промежуточные продукты цинкового производства, пыль свинцовых и медеплавильных заводов. Сырье обрабатывают концентрированной серной кислотой и получают CdSO_4 в растворе. Из раствора Cd выделяют, используя цинковую пыль:



Полученный металл очищают переплавкой под слоем щелочи для удаления примесей цинка и свинца. Кадмий высокой чистоты получают электрохимическим рафинированием с промежуточной очисткой электролита или методом зонной плавки.



Чистый кадмий



Гранулированный кадмий

Применение

- 40% производимого кадмия используется для нанесения антикоррозионных покрытий на металлы.
- 20% кадмия идет на изготовление кадмиевых электродов, применяемых в аккумуляторах, нормальных элементах Вестона. Кадмиевое покрытие надежно предохраняет железные и стальные изделия от атмосферной коррозии.
- Порядка 20 % кадмия (в виде соединений) используется для производства неорганических красящих веществ. Сульфид кадмия CdS — важный минеральный краситель, ранее называемый кадмиевой желтью.



Нормальный элемент Вестона



Изделие из стали

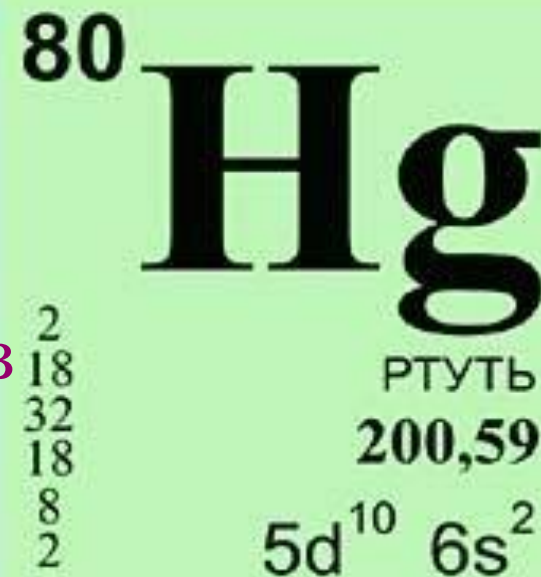


CdS

Нахождение в природе

Ртуть — довольно редкий элемент в Земной коре, но её содержание почти в семнадцать раз больше, чем золота или платины. Основная форма нахождения ртути в природе — рассеянная и только 0,02 % её заключено в месторождениях. Важнейшим минералом является — киноварь HgS с содержанием ртути 86 %.

К второстепенным рудным минералам можно отнести метациннабарит (β -сульфид ртути), самородную ртуть (в виде мельчайших капелек), ливингстонит (HgSb_4S_7), кордероит ($\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$), тиманит (HgSe), колорадоит (HgTe) и блеклые ртутьсодержащие руды. Всего в мире обнаружено более пяти тысяч ртутных месторождений, рудных участков и рудопроявлений, получивших самостоятельное название.



Физические свойства

Ртуть — серебристо-белый металл, в парах бесцветный. Единственный жидкий при комнатной температуре металл.

$t_{\text{пл}} = 38,87^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 356,58^{\circ}\text{C}$. Плотность жидкой ртути при $20^{\circ}\text{C} = 13,5457 \text{ г/см}^3$, твердой ртути при $-38,9^{\circ}\text{C} = 14,193 \text{ г/см}^3$.

Твердая ртуть — бесцветные кристаллы октаэдрической формы, существующая в двух кристаллических модификациях: «высокотемпературная» модификация и «низкотемпературная модификация». Жидкая ртуть не смачивает стекло и практически не растворяется в воде.



Химические свойства

Ртуть окисляется кислородом воздуха при температуре выше 300°

C, образуя оксид ртути HgO красного цвета:



Ртуть не взаимодействует с азотом, фосфором, мышьяком, углеродом, кремнием, бором, германием.

С разбавленными кислотами (кроме азотной) ртуть не реагирует, но растворяется в царской водке и в азотной кислоте. Причем, в случае с кислотой продукт реакции зависит от концентрации кислоты и соотношения ртути и кислоты. При избытке ртути, на холоду, протекает реакция:



При избытке кислоты:



С галогенами ртуть активно взаимодействует с образованием галогенидов. При реакциях ртути с серой, селеном и теллуром возникают халькогениды- HgS, HgSe, HgTe. Эти халькогениды практически не растворимы в воде.

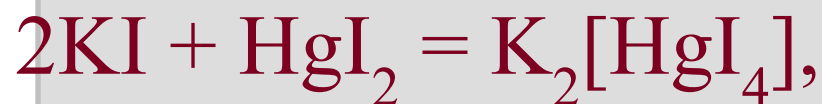
Красная модификация образуется при добавлении к раствору соли Hg^{2+} щелочи:



При добавлении щелочи к раствору соли ртути(I) образуется оксид ртути (I) Hg_2O :



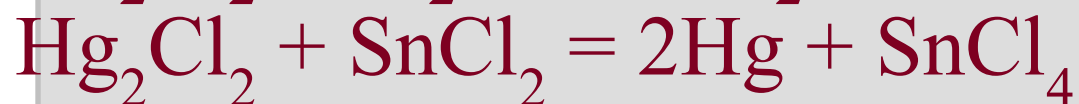
Для соединений ртути(II) характерно образование устойчивых комплексных соединений:



Получают эти соединения, восстанавливая соли ртути(II) ртутью:



В зависимости от условий, соединения ртути(I) могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства:



Минералы ртути





КИНОВАРЬ- HgS — минерал. Самый распространённый ртутный минерал. Имеет алую окраску, на свежем сколе напоминает пятна крови. На воздухе постепенно окисляется с поверхности, покрываясь тонкой плёнкой; плотность 8,09-8,20 г/см³. Легко плавится, при нагревании на воздухе до 200 °С полностью улетучивается с образованием паров ртути и сернистого газа. Растворима только в царской водке.



МЕТАЦИННАБАРИТ — β -HgS- цвет чёрный, серовато-чёрный, коричнево-чёрный; блеск металлический; непрозрачен; разлагается в царской водке и хлором.



САМОРОДНАЯ РТУТЬ- минерал, природная металлическая ртуть. Иногда содержит примесь серебра и золота.

Ливингстонит- HgSb_4S_7



Кордероит- $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_{12}$



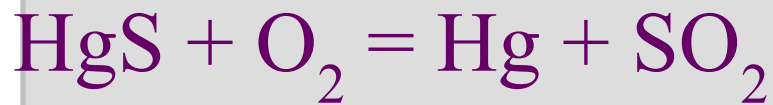
Колорадоит- HgTe



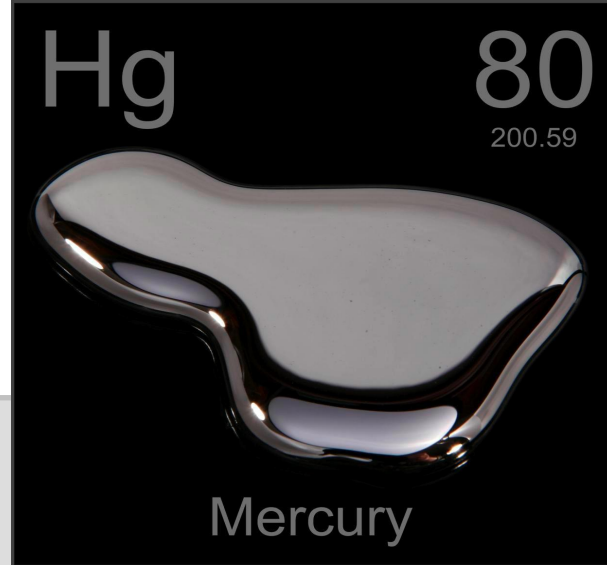
Получение

Первоначально ртуть получали из киновари, помещая ее куски в вязанки хвороста и обжигая киноварь в кострах.

В настоящее время ртуть получают окислительно-восстановительным обжигом руд или концентратов при 700—800°C в печах кипящего слоя, трубчатых или муфельных. Условно процесс может быть выражен:

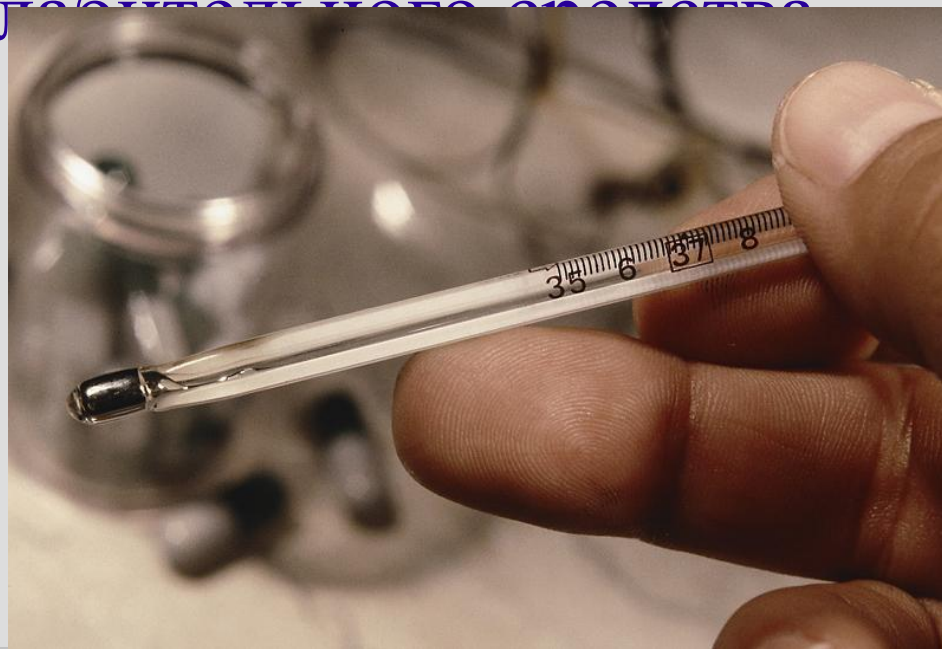


Выход ртути при таком способе составляет около 80%. Более эффективен способ получения ртути путем нагревания руды с Fe и CaO:



Применение

- для изготовления катодов.
- при нанесении золотых покрытий и при добычи золота из руды.
- HgS применяют для лечения глазных и кожных и венерических заболеваний, также используют для приготовления чернил и красок. В древности из киновари готовили румяна. Каломель используется в ветеринарии в качестве слабительного средства.



- * ртуть используется в производстве термометров, барометров и др. измерительных приборах;
- * парами ртути заполняют лампы дневного света;
- * в органических соединениях- как катализатор.



Это должен знать каждый !

Ртуть и ее соединения высокотоксичны. Пары и соединения ртути накапливаясь в организме человека, сорбируются легкими, попадают в кровь, нарушают обмен веществ и поражают нервную систему. Признаки ртутного отравления проявляются уже при содержании ртути в концентрации 0.0002–0.0003 мг/л. Пары ртути фитотоксичны, ускоряют старение растений. При работе с ртутью и ее соединениями следует предотвращать ее попадание в организм через дыхательные пути и кожу. Хранят в закрытых сосудах

Пары кадмия и его соединения токсичны, причем кадмий может накапливаться в организме. В питьевой воде ПДК для кадмия 10 мг/м³. Симптомы острого отравления солями кадмия — рвота и судороги. Растворимые соединения кадмия после всасывания в кровь поражают центральную нервную систему, печень и почки, нарушают фосфорно-кальциевый обмен. Хроническое отравление приводит к анемии и разрушению костей.

Спасибо за внимание !

